## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-54991 (P2003-54991A)

(43)公開日 平成15年2月26日(2003.2.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	FΙ		วี	·7]ト*(参考)
C03C	8/14		C 0 3 C	8/14		4G062
	8/18			8/18		5 C O 2 7
H01J	9/02		H01J	9/02	F	5 C 0 4 0
	11/02			11/02	В	

### 審査請求 未請求 請求項の数26 OL (全 13 頁)

		審査請求	未請求 請求項の数26 OL (全 13 貝)
(21)出願番号	特願2002-151478(P2002-151478)	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社
(22)出顧日	平成14年5月24日(2002.5.24)	(72)発明者	大阪府門真市大字門真1006番地 藤谷 守男
(31)優先権主張番号 (32)優先日	特顧2001-158728 (P2001-158728) 平成13年5月28日 (2001. 5. 28)		大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者	米原 浩幸 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	100090446 弁理士 中島 司朗

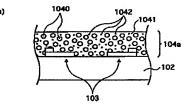
## 最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 ガラスペースト、転写フィルム及びプラズマディスプレイパネル

## (57)【要約】

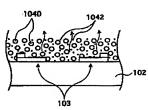
【課題】 本発明は、プラズマディスプレイパネルに形成される透明な誘電体の出発原料に用いられ、誘電体層の透過率を低下することなく焼成時間を短縮することができるガラスペーストなどを提供することを目的とする。

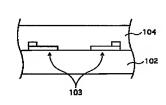
【解決手段】 前面ガラス基板102上に表示電極103を列設し、誘電体層104となるガラスペーストを塗布し、誘電体層前駆体104aを被覆する。ここで、ガラスペースト中には、分散剤1041に含まれる樹脂などの有機成分の分解を促進する分解促進物質1042が有機成分と接触するように含まれているので、焼成時においては、この分解促進物質1042が有機成分の分解を加速させる。そのため、ガラス粉末1040が溶融する段階においては、有機成分が略消失し、樹脂などの有機成分の分解によって生じるガスの気泡が誘電体層104中に閉じ込められることがなくなる。



(b)

(c)





#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマディスプレイパネルに形成される透明な誘電体の出発原料となるガラスペーストであって.

ガラス粉末と、

有機成分を含み、前記ガラス粉末を分散させるガラス粉 末分散剤と、

前記有機成分の分解を促進する分解促進物質とを含み、 前記分解促進物質は、前記有機成分と接触する領域に存 在することを特徴とするガラスペースト。

【請求項2】 前記分解促進物質は、前記有機成分の分解反応を促進する触媒であることを特徴とする請求項1 に記載のガラスペースト。

【請求項3】 前記触媒は、Co、Mn、Zn、Ti、Niの少なくとも一つから選択される物質であることを特徴とする請求項2に記載のガラスペースト。

【請求項4】 前記有機成分には、バインダーとなる樹脂が含まれており、

前記分解促進物質は、前記樹脂の原料を重合する際に開始反応を促進することができる重合開始剤であることを特徴とする請求項1に記載のガラスペースト。

【請求項5】 前記重合開始剤は、ラジカル重合開始剤であることを特徴とする請求項4に記載のガラスペースト。

【請求項6】 前記ラジカル重合開始剤は、過酸化物またはアゾ化合物であることを特徴とする請求項5に記載のガラスペースト。

【請求項7】 前記過酸化物またはアゾ化合物は、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、キュメンハイドロパーオキサイド、ターシャリーブチルハイドロパーオキサイド、過硫酸塩の少なくとも一つから選択される物質であることを特徴とする請求項6に記載のガラスペースト。

【請求項8】 前記重合開始剤は、アニオン重合開始剤 であることを特徴とする請求項4に記載のガラスペースト。

【請求項9】 前記アニオン重合開始剤は、アルキルリチウム触媒であることを特徴とする請求項8に記載のガラスペースト。

【請求項10】 前記分解促進物質は、前記有機成分の酸化を促進する触媒であることを特徴とする請求項1に記載のガラスペースト。

【請求項11】 前記触媒は、Pd、Pt、 $Co_3O_4$ 、PdO、 $Cr_2O_3$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Ag_2O$ 、CuO、 $MnO_2$ 、CoO、NiOO少なくとも一つから選択される物質であることを特徴とする請求項10に記載のガラスペースト。

【請求項12】 プラズマディスプレイパネルに形成される透明な誘電体の形成に用いられ、支持フィルムと、 当該支持フィルム上に被覆された誘電体層前駆体とを備 える転写フィルムであって、

前記誘電体層前駆体は、

ガラス粉末と、

有機成分と、

前記有機成分の分解を促進する分解促進物質とを含み、 前記分解促進物質は、前記有機成分と接触する領域に存 在することを特徴とする転写フィルム。

【請求項13】 前記分解促進物質は、前記有機成分の分解反応を促進する触媒であることを特徴とする請求項12に記載の転写フィルム。

【請求項14】 前記触媒は、Co、Mn、Zn、Ti、Niの少なくとも一つから選択される物質であることを特徴とする請求項13に記載の転写フィルム。

【請求項15】 前記有機成分には、バインダーとなる 樹脂が含まれており、

前記分解促進物質は、前記樹脂の原料を重合する際に開始反応を促進することができる重合開始剤であることを 特徴とする請求項12に記載の転写フィルム。

【請求項16】 前記重合開始剤は、ラジカル重合開始剤であることを特徴とする請求項15に記載の転写フィルム。

【請求項17】 前記ラジカル重合開始剤は、過酸化物またはアゾ化合物であることを特徴とする請求項16に記載の転写フィルム。

【請求項18】 前記過酸化物またはアゾ化合物は、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、キュメンハイドロパーオキサイド、ターシャリーブチルハイドロパーオキサイド、過硫酸塩の少なくとも一つから選択される物質であることを特徴とする請求項17に記載の転写フィルム。

【請求項19】 前記重合開始剤は、アニオン重合開始剤であることを特徴とする請求項15に記載の転写フィルム。

【請求項20】 前記アニオン重合開始剤は、アルキル リチウム触媒であることを特徴とする請求項19に記載 の転写フィルム。

【請求項21】 前記分解促進物質は、前記有機成分の酸化を促進する触媒であることを特徴とする請求項12に記載の転写フィルム。

【請求項22】 前記触媒は、Pd、Pt、 $Co_3O_4$ 、PdO、 $Cr_2O_3$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Ag_2O$ 、CuO、 $MnO_2$ 、CoO、NiOO少なくとも一つから選択される物質であることを特徴とする請求項21に記載の転写フィルム。

【請求項23】 前面ガラス基板上にガラスペーストを 塗布し乾燥することによって誘電体層前駆体を被覆し、 これを焼成することによって前記前面ガラス基板上に誘 電体層を形成するプラズマディスプレイパネルの製造方 法であって、

前記前面ガラス基板にガラスペーストを塗布する際に、

請求項1~11のいずれかに記載のガラスペーストを塗布することを特徴とするプラズマディスプレイパネルの 製造方法。

【請求項24】 前記誘電体層前駆体の焼成においては、焼成温度をガラスペーストに含まれるガラスの軟化点まで上げ続けることを特徴とする請求項23に記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項25】 複数対の表示電極が配されるととも に、これを被覆する誘電体層が配される前面ガラス基板 と、

前記前面ガラス基板における表示電極が配された側に対 向配置される背面ガラス基板とを備えるプラズマディス プレイパネルであって、

前記誘電体層は、ガラスペーストを焼成することによって形成され、前記ガラスペーストには、請求項1~11のいずれかに記載のガラスペーストが用いられていることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

【請求項26】 複数対の表示電極が配されるととも に、これを被覆する誘電体層が配される前面ガラス基板 と、

前記前面ガラス基板における表示電極が配された側に対 向配置される背面ガラス基板とを備えるプラズマディス プレイパネルであって、

前記誘電体層は、請求項12~22のいずれかに記載の 転写フィルムから転写された誘電体層前駆体を焼成する ことによって形成されていることを特徴とするプラズマ ディスプレイパネル。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラスペースト、 転写フィルム及びプラズマディスプレイパネルなどに関 する。

## [0002]

【従来の技術】近年、テレビなどの画像表示に用いられるカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル(Plasma Display Panel、以下、「PDP」という。)は、美しい画像表示ができるとともに、薄型かつ大型のパネルを実現することのできる表示デバイスとして注目されている。

【0003】PDPは、一般的に、前面パネルと背面パネルとが対向配置されて構成されている。図7は、PDPにおける前面パネルの部分断面図である。同図に示すように、前面パネルは、前面ガラス基板1102と、前面ガラス基板1102における背面パネル側の主面に列設された表示電極1103と、表示電極1103および前面ガラス基板1102を被覆する透明な誘電体層1104と、誘電体層1104表面を被覆する保護層1105とを備える。

【0004】PDPの駆動時には、背面パネルの蛍光体層(不図示)から発光された光が、前面パネルにおける

保護層1105、誘電体層1104、表示電極110 3、および前面ガラス基板1102を透過してPDPの 発光光となる。そのため、PDPの発光効率は、前面ガ ラス基板の透過率に依存することがわかる。とくに誘電 体層1104は、表示電極1103の絶縁を行う必要性 から保護層1105などに比べて厚みが厚く透過率が低 下しがちであるため、その透過率の向上が望まれてい る。

【0005】この誘電体層1104の形成は、通常、前面ガラス基板1102上にペースト法やラミネート法を用いて乾燥したガラスペーストからなる誘電体層前駆体を被覆し、これを500℃以上の温度に昇温して焼成を行う方法が用いられており、形成される誘電体層の透過率向上のために焼成に工夫がなされている。すなわち、焼成においては、一般に、ガラスペーストに含まれる樹脂、溶剤、界面活性剤などの有機成分を分解する分解ステップと、ガラス粉末を溶融する溶融ステップの二段階のステップを経るようになっている。

【0006】まず、分解ステップにおいて、ガラス粉末 を溶融することなく、ガラス粉末間に存在する樹脂など の有機成分を分解することが可能な温度(たとえば35 0~450℃程度) に所定時間(10~30分程度) ホ ールドする。特に樹脂などの分子量が大きい有機成分に ついては、分解されにくいものが多いが、この分解ステ ップのホールド期間を設けることによって、ガラスペー ストに含まれる有機成分は、完全に分解・消失される。 【0007】次に、溶融ステップにおいて、ガラス粉末 が溶けだす温度(たとえば、ガラス粉末の軟化点(50 0℃程度))以上となるように所定時間(10~30分 程度)ホールドしたのち、徐冷することによって、残渣 のガラス粉末を溶融固化する。ここで、分解ステップに おいて樹脂などの有機成分が完全に分解されずに残って いた場合には、溶融ステップにおいて分解されてガスが 発生する。その場合には、図7に示すように誘電体層1 104内にガスが気泡1104aとして残り、誘電体層 1104の透過率低下を招いてしまう。しかし、分解ス テップにおいては、ガラスペーストに含まれる有機成分 を完全に除去するためのホールド期間を設けているの で、溶融ステップの段階においては、樹脂などの有機成 分の分解に伴って発生する水やガスの発生が抑制され、 気泡1104aの発生に伴う誘電体層1104の透過率 の低下が抑制される。

#### [0008]

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記焼成は、500℃以上という非常に高い温度まで昇温しなくてはならないので、エネルギーコストが高く、PDPの製造コスト低下のためにさらに焼成時間を短くすることが望まれている。この焼成時間を短縮するためには、分解ステップの工程時間を短くすることが考えられる。

【0009】しかしながら、この場合には分解ステップ

において樹脂などの有機成分が完全に分解されずに残る可能性があり、その場合には誘電体層1104内部に気泡1104aが生じ、誘電体層1104を透過する光は、気泡1104aによって散乱され、誘電体層1104の透過率は大幅に低下する。他方、溶融ステップの時間を短縮することも考えられるが、ガラス粉末の溶融時間は、使用するガラスの種類や温度に比例して略一定となるため、これを短縮することは困難である。

【0010】また、溶融ステップにおける極端な場合には、ガラス粉末が溶融してその粉末間が閉塞される一方、ガラス粉末間に残った樹脂の燃焼により多大な酸素が消費されるので、溶融したガラス内部が還元雰囲気となってガラスが着色し、透過率が低下する問題があった。このような問題は、前面ガラス基板1102上にガラスペーストを被覆する際に、ペースト法よりも多くの樹脂を使用する転写フィルムを用いたラミネート法を用いる場合により顕著となる。

#### [0011]

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題に鑑み、形成される誘電体層の透過率を低下することなく焼成時間を短縮することができるガラスペースト、転写フィルムなどを提供することを目的としている。上記目的を達成するために、本発明に係るガラスペーストは、プラズマディスプレイパネルに形成される透明な誘電体の出発原料となるガラスペーストであって、ガラス粉末と、有機成分を含み、前記ガラス粉末を分散させるガラス粉末分散剤と、前記有機成分の分解を促進する分解促進物質とを含み、前記分解促進物質は、前記有機成分と接触する領域に存在することを特徴としている。

【0012】一般に、ガラス粉末分散剤には、樹脂、溶剤、界面活性剤、重合開始剤などの有機成分が含まれている。本発明に係るガラスペースト中には、その有機成分の分解を促進する分解促進物質が含まれているので、誘電体層を形成するために加熱すると、有機成分は、分解が急激に進行し、ガラス粉末が軟化する前に略完全に分解される。そのため、樹脂などの有機成分の分解時に発生するガスが誘電体層内に閉じ込められることもなくなり、誘電体層の透過率を低下させることなく、焼成時間を従来よりも短縮することができる。

【0013】また、上記分解促進物質としては、有機成分の分解反応を促進する触媒を用いることができる。具体的な触媒としては、Co、Mn、Zn、Ti、Niの少なくとも一つから選択される物質を用いることができる。他方、分解促進物質としては、樹脂の原料を重合する際に開始反応を促進することができる重合開始剤も用いることができる。

【0014】重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤やアニオン重合開始剤を用いることができる。そのほかに、分解促進物質としては、上記有機成分の酸化を促進する触媒を用いることもできる。この触媒としては、P

d、Pt、 $Co_3O_4$ 、PdO、 $Cr_2O_3$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Ag_2O$ 、CuO、 $MnO_2$ 、CoO、NiOの少なくとも一つから選択される物質を用いることができる。

【0015】また、本発明に係る転写フィルムは、プラズマディスプレイパネルに形成される透明な誘電体の形成に用いられ、支持フィルムと、当該支持フィルム上に被覆された誘電体層前駆体とを備える転写フィルムであって、前記誘電体層前駆体は、ガラス粉末と、有機成分を含み、前記ガラス粉末を分散させるガラス粉末分散剤と、前記有機成分の分解を促進する分解促進物質とを含み、前記分解促進物質は、前記有機成分と接触する領域に存在することを特徴としている。

【0016】このような転写フィルムであれば、上記ガラスペーストと同様、その焼成時において誘電体層前駆体に含まれる有機成分の分解が加速されるので、形成される誘電体層の透過率を低下することなく、焼成時間を短縮することができる。ここで、有機成分および分解促進物質としては、上述のガラスペーストにおいて用いたものと同様のものを用いることができる。

【0017】また、本発明に係るPDPの製造方法は、前面ガラス基板上にガラスペーストを塗布し乾燥することによって誘電体層前駆体を被覆し、これを焼成することによって前記前面ガラス基板上に誘電体層を形成するPDPの製造方法であって、前記前面ガラス基板にガラスペーストを塗布する際に、上記で述べたような分解促進物質を含むガラスペーストを塗布することを特徴としている。

【0018】これによれば、誘電体層前駆体を焼成するときに、分解促進物質が樹脂などの有機成分の分解を促進することができるので、従来よりも焼成時間を短縮することができる。また、有機成分が早く分解されるので、ガラスの軟化点付近の温度に到達するまでに略完全に有機成分が消失するため、誘電体層の内部に気泡が生じることもない。

【0019】ここで、誘電体層前駆体の焼成をする際に、焼成温度をガラスペーストに含まれるガラスの軟化点まで上げ続けるようにすれば、従来のように分解ステップにおけるホールド期間を設けることなく、焼成時間を短縮することができる。また、本発明に係るPDPは、複数対の表示電極が配されるとともに、これを被覆する誘電体層が配される前面ガラス基板と、前記前面ガラス基板における表示電極が配された側に対向配置される背面ガラス基板とを備えるPDPであって、前記誘電体層は、ガラスペーストを焼成することによって形成され、前記ガラスペーストには上記分解促進物質を含むガラスペーストが用いられているので、焼成時間を短縮することができ、製造コストが安くなる。

【0020】これは、誘電体層を転写フィルムを用いて 形成するPDPにおいても同様の効果を有する。

[0021]

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る一実施の形態 について図面を参照しながら説明する。本願発明の以下 に示す実施の形態および図面は、例示を目的とし、本発 明は、これらに限定されるものではない。

(第1の実施の形態)

### (1) PDPの構成

まず、PDPの構成について説明する。

【0022】図1は、PDPにおける一部を展開した斜 視図である。同図に示すように、PDPは、前面パネル 101と背面パネル111とを備え、前面パネル101 の保護層105と、背面パネル111に列設された隔壁 115の頂部が当接した状態で配される。前面パネル1 01は、フロート法を用いて形成された硼珪素ナトリウ ム系ガラスからなる前面ガラス基板102上に、複数本 の表示電極103が列設され、これに透明なガラスから なる誘電体層104と、酸化マグネシウム (MgO) か らなる保護層105とが順に被覆されて構成されてい る。表示電極103は、前面ガラス基板102の表面に ライン状に設けられたITOからなる透明電極103a と、透明電極103aの上にライン状に配される銀やC u-Cr-Cuと積層した金属電極103bとを備え る。なお、表示電極103は、この構成に限定されるも のではなく、透明電極103aの存在しない構成であっ てもよい。

【0023】誘電体層104は、後述するガラス粉末が溶融されて形成されたものであり、表示電極103を絶縁する働きを有する。保護層105は、MgOからなり、表示電極103間に起こる放電によるスパッタリングから誘電体層104を保護する。背面パネル111は、背面ガラス基板112における前面ガラス基板101との対向する側の主面上にアドレス電極113が列設され、その上に可視光反射層114が被覆され、さらに可視光反射層114の上に隔壁115が列設されるとともに、その隔壁115の間に赤色、緑色、青色を発光する蛍光体層116が色順に配されている。

【0024】この前面パネル101と背面パネル111とは、前面パネル101における保護層105と、背面パネル111における隔壁115とが当接するように対向して配され、その各パネル101,111の縁端部はフリットガラスなどのシール材(不図示)を用いて封着されている。これにより、前面パネル101と背面パネル111との間には、隔壁115で仕切られた空間が形成され、この空間にはHe-Neなどの不活性ガスからなる放電ガスが封入される。

【0025】PDPの駆動時には、前面パネル101における一対の表示電極103に周期的なパルスを印加することによって、表示電極103間において放電を発生させている。この放電によって放電ガスから紫外線が放射され、それが蛍光体層116によって可視光に変換される。この可視光は、保護層105、誘電体層104、

透明電極103aおよび前面ガラス基板102を透過し、この透過光によってPDPは画像を表示することができる。

【0026】(2) PDPにおける前面パネルの製造方 注

本発明は、前面パネル101における誘電体層104の 形成に用いるガラスペーストの組成および焼成方法に特 徴を有している。そのため、以下、前面パネル101の 製造方法について説明しながら、ガラスペーストの組成 および焼成方法について説明する。

【0027】前面パネル101は、前面ガラス基板102に表示電極103を列設した後、この上に誘電体層104となるガラスペーストを被覆し、これを焼成して誘電体層104を形成した後、その上に保護層105を被覆することによって形成される。図2(a)~図2

(e)は、各製造工程における前面パネル101の側面 図である。

【0028】まず、図2(a)に示すように、前面ガラス基板102を用意する。次に、図2(b)に示すように、前面ガラス基板102の一方の主面上に透明電極および金属電極からなる表示電極103を薄膜法や厚膜法(電極形状にパターニングされたスクリーンを用いたスクリーン印刷法や、ダイコート法を用いてベタ形状に形成したのちフォト法を用いてパターニングする方法や、フィルム状に加工した電極フィルムを転写するラミネート法など)を用いて形成する。

【0029】そして、図2(c)に示すように、表示電極103の形成された前面ガラス基板102上にガラスペーストをスクリーン印刷やダイコート塗布などの方法によって塗布して乾燥し、誘電体層前駆体104aを形成する。この誘電体層前駆体104aの形成に用いられるガラスペーストは、透明なガラスからなるガラス粉末と、溶剤と、ガラス粉末を溶剤中に均等に分散させるとともにバインダーとなる樹脂と、当該ガラスペーストに含まれる樹脂や溶剤などの有機成分の分解もしくは燃焼を促進し、分子量を低下させる分解促進物質とを含む混合物からなる。なお、有機成分とは、ガラスペーストに含まれるすべての有機物を示し、ガラスペーストには、樹脂や溶剤のほかに、界面活性剤、重合開始剤などの有機物が含まれることがある。

【0030】上記溶剤は、樹脂が溶解することによって 粘性のある溶液となり、この溶液がガラス粉末を分散す る分散剤として機能し、この中にガラス粉末が均等に分 散される(以下、溶剤と樹脂とが含まれる混合物をガラ ス粉末分散剤という)。このガラス粉末分散剤には、界 面活性剤や重合開始剤が含まれる場合があり、樹脂自体 が粘性のある液状の場合には、溶剤を含まない場合があ る。

【0031】ここで、溶剤としてはガラス粉末との親和性、および樹脂の溶解性が良好であり、ガラスペースト

を塗布する場合に必要な適度の粘性を付与することがで き、かつ蒸発しやすいものが好ましい。具体的には、酢 酸-n-ブチル、BCA(ブチルカルビトールアセテー ト)、ターピネオールなどを用いることができる。これ らは、単独で使用してもよいし、二種類以上を混合して 使用することもできる。この溶剤は、ガラスペーストの 粘性を適度に保つために、ガラス粉末に対して40wt %以下の割合で含まれていることが好ましく、さらには 5~30wt%の割合で含まれていることが好ましい。 【0032】ガラス粉末としては、特に限定されるもの ではないが、その軟化点が400~600℃の範囲内に あるものが好ましい。たとえば、酸化鉛、酸化ホウ素、 酸化ケイ素の混合物(PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系)、 酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素の混合物(ΖηΟ-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S i O<sub>2</sub>系)、酸化鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ 素、酸化アルミニウムの混合物(PbO-B2O3-Si O2-A12O3系)、酸化鉛、酸化亜鉛、酸化ホウ素、 酸化ケイ素の混合物(PbO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO 2系)などのガラスフリットの粉末(たとえば粒径が5 ~15μm)を用いることができる。

【0033】樹脂としては、たとえば、エチルセルロースやアクリル系樹脂を用いることができる。この樹脂の分子量は、GPCを用いて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量として、4000~300000程度のものがハンドリングし易いために好ましい。また、ガラスペースト中に含まれる量としては、ガラス粉末に対して5~40wt%が好ましい。これは、樹脂の含有量がガラス粉末に対して5wt%を下回る場合には、ペーストを塗布したときの粘性を保持することができず、また、40wt%を超える場合には後述する焼成時において樹脂を消失させるのに時間がかかったり、形成される誘電体層の強度や膜厚が不足したりするからである。

【0034】分解促進物質としては、触媒、重合開始 剤、過酸化物を用いることができる。ここで、樹脂など の高分子からなる有機成分は、熱、光、放射線を加える ことによって分解され、分子量が低下することが知られ ているが、分解促進物質をガラスペーストに加えること によって、高分子の分解速度はさらに向上する。高分子 は、その主鎖の分解において、重合反応と逆の反応とみ なすことができる解重合反応と呼ばれる反応が起こるこ とが知られている。この重合反応と解重合反応は、同時 に進行しており、いわゆる天井温度においてその反応速 度が均衡する。通常、天井温度未満においては、重合反 応が優勢となり、ここに触媒を加えることによって重合 反応の活性化エネルギーが低下し、その反応速度がさら に増大する。一方、天井温度よりも高温側においては、 解重合反応が優勢となるため、触媒を含むガラスペース トを天井温度よりも高温の状態にあれば、有機成分の分 解が急激に進行する。このような触媒成分としては、C

o, Mn, Zn, Ti, Ni を挙げることができる。とくに、Co, Mn, Zn, Niは、有機成分が重縮合反応によって合成されるものに用いられ、Co, Ti, Niは、有機成分が付加重合反応によって合成されるものに用いられる。

【0035】たとえば、有機成分のうち、樹脂を例にとって説明すると、樹脂にアクリル系樹脂であるポリメタクリル酸メチル(付加重合反応)を用いる場合には、分解促進物質としてCo, Ti, Niから選択されるものを用いるとともに、天井温度(220℃)を超える温度を加えることによって、ポリメタクリル酸メチルの分解が従来よりも急激に進み、容易にモノマーまで分解することができる。

【0036】また、このような触媒は、溶剤などに用いられる高分子以外の有機成分に対しても分子量を低下させる働きを有する。ここで、分解促進物質としては、触媒以外にも重合開始剤を用いることができる。たとえば、アクリル系樹脂は、ラジカル重合反応およびアニオン重合反応によって合成され、その重合の開始時点においては重合開始剤が用いられる。この重合開始剤は、上記と同様の理由から、天井温度を越える温度において急激に解重合反応を促進するため、触媒と同様、樹脂の分子量を低下させて分解を促進することができる。

【0037】ここで、ラジカル重合反応の開始剤としては、過酸化物やアゾ化合物が挙げられる。具体的には、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、キュメンハイドロパーオキサイド、ターシャリーブチルハイドロパーオキサイド、過硫酸塩などを用いることができる。アニオン重合反応の開始剤としては、アルキルリチウム触媒、たとえば、nーブチルリチウムなどを用いることができる。

【0038】また、上記分解促進物質は、有機成分の分解を促進するようにしていたが、有機成分の酸化を促進することによって有機成分の分子量を低下させる分解促進物質を用いてもよい。一般にほとんどの有機物は、触媒を用いることによって燃焼反応、すなわち酸化反応が促進される。触媒は、少ない量で有機成分の酸化反応を促進することができる上、それ自体は化学的に安定であって燃焼によって変化しないため、分解促進物質として適している。また、このような触媒は、溶剤などに用いられる高分子以外の有機成分に対しても酸化を促進して燃焼させる働きを有する。

【0039】燃焼を促進する分解促進物質としては、樹脂などの有機成分に使用する化合物の分子構造などに応じて、以下に示す燃焼反応の序列(燃焼させる強さの序列)を参考に選択することができる。たとえば、メタンの燃焼反応の序列は、 $Pd>Pt>Co_3O_4>PdO>Cr_2O_3>Mn_2O_3$ である。また、プロピレンの燃焼反応の序列は、 $Pt>Pd>Ag_2O>Co_3O_4>CuO>MnO_2$ である。一酸化炭素の燃焼反応の序列は、C

 $\rm oO>NiO>MnO_2$ である。また、過酸化物や酸素を含む官能基を有する有機成分を添加することによって燃焼に不可欠な酸素を補い、分解反応を促進することもできる。

【0040】これらの分解促進物質をガラスペーストに混入させる割合は、ガラス粉末に対して好ましくは0. $1\sim10$ wt%が、さらに好ましくは0. $5\sim5$ wt%、もっとも好ましくは $1\sim3$ wt%である。これは、分解促進物質の含有量がガラス粉末に対して0, 1wt%を下回れば、有機成分の低分子量化が不十分になる可能性があり、また、その量が10wt%を上回れば、分解促進物質の色が前面パネルを着色してしまう可能性があるからである。

【0041】ガラスペーストは、上記ガラス粉末、溶剤、樹脂、分解促進物質などをロール混練機や、ミキサー、ホモミキサーなどの混練機を用いて混練することによって調整することができる。もしくは、ガラス粉末と分解促進物質とを溶剤に分散させ、これを焼成、乾燥させることにより、ガラス粉末の粒子表面に分解促進物質が付着したものに、樹脂、溶剤を添加してペースト化することもできる。このようにして調整されたガラスペーストは、塗布のしやすさなどを考慮して、その粘度が1~30Pa・s、さらには、3~10Pa・s程度となるようにすることが好ましい。

【0042】このようにして調整されたガラスペーストをローラコーターやブレードコーターなどを用いて前面ガラス基板102上に塗布することによって、図2

(c) に示すような誘電体層前駆体104aが形成される。次に、この誘電体層前駆体104aの形成された前面パネルを焼成し、図2(d)に示すような誘電体層104を形成する。

【0043】図3(a)は、従来の焼成温度と時間をプロットしたグラフであり、図3(b)は、本実施の形態にかかる焼成温度と時間をプロットしたグラフである。図4(a)~図4(c)は、本実施の形態にかかる各焼成各工程における前面パネルの側面図である。まず、本実施の形態にかかる前面パネルの焼成工程について説明する前に、従来の前面パネルの焼成工程について説明する。

【0044】従来の前面パネルの焼成は、図3(a)に示すように、分解ステップにおいては、ガラスペーストに含まれるガラス粉末が溶融することなく樹脂などの有機成分の分解が進む350℃近傍まで昇温した後、10分~30分程度ホールドするようにしている。これによって、樹脂などの有機成分の分解が十分に進行し、分解された有機成分は、ガラス粉末の隙間を通り抜けて分散される。このホールド時間がない、もしくは不十分であれば、有機成分の分解が完全に終了しないため、未分解の有機成分は、その後の溶融ステップにおいて溶融されたガラス内において分解され、そのガスが気泡として誘

電体層の中に残る可能性がある。そのため、分解ステップにおけるホールド時間を短くすることが困難であった。

【0045】一方、本実施の形態にかかる前面パネル101の誘電体層前駆体104aには、分解促進物質が含まれている。すなわち、図4(a)に示すように、前面パネルの誘電体層前駆体104aには、ガラス粉末1040と、樹脂と溶媒の混合物であるガラス粉末分散剤1041と、ガラス粉末分散剤1041と、ガラス粉末分散剤1041と、ガラス粉末分散剤1042は、ガラス粉末1040内部に存在するのではなく、ガラス粉末分散剤1040内部に存在するのではなく、ガラス粉末分散剤1041内における樹脂などの有機成分と接触する状態に配されている。このため、上記350℃以下の温度であっても、樹脂などの有機成分の天井温度を超える温度においては、有機成分の分解速度が分解促進物質によって著しく増大され、有機成分が十分に分解される。

【0046】このため、図3(b)に示すように、焼成においては、従来のような分解ステップのホールド時間が不要となる、もしくはホールド時間を設けたとしても従来よりもその時間を短縮することができる。したがって、その分焼成にかかる時間を従来よりも短縮することができる。これらの有機成分が分解されて生じたガスは、図4(b)に示すように、ガラス粉末1040間を通り抜けて発散され、誘電体層前駆体104aにはガラス粉末のみが残される。

【0047】そして、溶融ステップにおいて、残渣のガラス粉末をその軟化点以上の温度まで昇温し(分解ステップにおけるホールド時間が不要の場合には、室温から軟化点まで温度を上げ続ける。)、数分から数十分ホールドすることによって、ガラス粉末が溶融し、該粉末間の隙間はなくなる。この前面パネルを室温まで降温することによって、図4(c)に示すような気泡のない誘電体層104が形成される。

【0048】そして、この誘電体層104の上に、図2(e)に示すようにMgOからなる保護層105を被覆することによって、前面パネル101(図1)が形成される。このように、分解促進物質を含むガラスペーストを誘電体層の形成に用いることによって、誘電体層中に気泡を生じることなく、すなわち誘電体層の透過率を低下することなく焼成時間を短縮することができる。したがって、PDPにおいては、輝度を低下させることなく、焼成時間を短縮することができる。

【0049】(3) 背面パネル111の製造方法 背面パネル111の製造方法の一例について、図1を参 照しながら説明する。背面パネル111は、まず、背面 ガラス基板112上に、電極用の銀ペーストをスクリー ン印刷したのちこれを焼成することによって、アドレス 電極113を列設された状態に形成する。その上に上記 前面パネルの誘電体層104の形成に用いたものと同じ 成分に酸化チタンを加えたガラスペーストをスクリーン 印刷法を用いて塗布する。そして、上記前面パネルの焼成工程と同様に焼成を行うことにより可視光反射層 1 1 4 の上に、 4 を形成する。さらにこの可視光反射層 1 1 4 の上に、 4 公系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法を 用いて所定のピッチで繰り返し塗布した後、これを焼成することによって隔壁 1 1 5 を形成する。この隔壁 1 1 5 により、 x 軸方向にセル(単位発光領域)毎に区画された放電空間が形成される。ここで、アドレス電極 1 1 3 および可視光反射層 1 1 4 の焼成は、隔壁 1 1 5 を印刷した後にまとめて焼成するようにしてもよい。

【0050】この隔壁115と隔壁115の間の溝には、赤色(R)、緑色(G)、青色(B)の各蛍光体粒子が含まれるペースト状の蛍光体インキを色順に繰り返し塗布する。これを400~590℃の温度で焼成してペースト中の樹脂を焼失させることによって、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層116が形成される。

# (4) パネル貼り合わせによるPDPの作製 このようにして作製された前面パネル101と背面パネ ル111は、表示電極103とアドレス電極113とが

ル111は、表示電極103とアトレス電極113とか直交するように重ね合わせられるとともに、パネル周縁に封着用ガラスが介挿され、これを例えば450℃程度で10~20分間焼成して気密シール層(不図示)が形成されることにより封着される。そして、一旦放電空間内を高真空(例えば、1.1×10<sup>-4</sup>Pa)に排気したのち、放電ガス(例えば、He-Xe系、Ne-Xe系

の不活性ガス)を所定の圧力で封入することによってP DPが作製される。

【0051】このようなPDPにおいては、前面パネルにおける誘電体層の焼成時間を短縮することができるので、製造コストが安くなる。

#### (5) 実験

上記実施の形態において説明した各分解促進物質を含む ガラスペーストを用いて、ガラス基板上に誘電体層を形 成した実施例サンプルを作成し、その透過率を測定し た。

【0052】また、分解促進物質を含まないガラスペーストを用いて、ガラス基板上に誘電体層を形成した比較例サンプル1,2も作成し、同様にその透過率を測定した。なお、各実施例サンプルおよび比較例サンプル1は、誘電体層の焼成には、図3(b)に示す焼成パターンにて焼成を行った。比較例サンプル2は、比較例サンプル1と同じ誘電体層前駆体を塗布するとともに、これを図3(a)に示す焼成パターン(ただし、分解ステップにおけるホールド時間は30分とした。)にて焼成を行った。

【0053】各実施例サンプルおよび比較例サンプルに 用いたガラスペーストの種類と添加量については、表1 に記載している。

[0054]

【表1】

サンブル名	分解促進物質	新加量(N	焼成パターン(*)	誘電体層の全拡散透過率(%)
実施例サンプル1	Co	_1_	1	86
実施例サンプル2	Mn	1	1	85
実施例サンプル3	Ti	1	1	87
実施例サンプル4	Ni	1	1	82
実施例サンプル5	過酸化ベンソイル	2	1	83
実施例サンプル6	アゾピスイソブチロニトリル	2	1	83
実施例サンプル7	n-プチルリチウム	2	1	85
実施例サンプル8	Pd	0.5	11	88
実施例サンプル9	Pt	0.5	1	88
実施例サンプル10	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	1	85
実施例サンプル11	PdO	0.5	1	84
実施例サンブル12	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	84
実施例サンプル13	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	85
実施例サンブル14	Ag <sub>2</sub> O	1	1	83
実施例サンプル15	CuO	1	1	88
実施例サンプル16	MnO <sub>2</sub>	1	1	87
実施例サンプル17	C <sub>0</sub> O	1	1	84
実施例サンプル18	NIO	1	1	83
比較例サンプル1	_	-	1	78
比較例サンプル2	-	-	2	83

【0055】(実施例サンプル1~18)ガラス基板には、フロート法によって形成された旭硝子製PD200を用いた。そして、ガラスペーストは、分解促進物質として表1に記載された成分を用い、その添加量もガラスペーストに含まれる粉末ガラスに対するパーセンテージとして記載されている量のものを用いた。なお、樹脂にはエチルセルロースを用い、誘電体層は、厚みが焼成後

(\*)焼成パターン 1:図3(b)に示す焼成パターン 2:図3(a)に示す焼成パターン

に30 μmとなるように形成した。

【0056】(比較例サンプル1) 各実施例サンプルとは分解促進物質が含まれていない点が異なるのみであり、それ以外の組成、焼成条件は同じにして、ガラス基板上に誘電体層(厚み30 $\mu$ m)を形成した。

(比較例サンプル2)上記比較例サンプル1と同じ組成のガラスペーストを用い、図3(a)における分解ステ

ップのホールド時間を30分とした焼成パターンにて焼成を行い、厚み $30\mu$ の誘電体層を形成した。

【0057】(透過率測定条件)測定機器としては、全拡散透過率測定装置(ミノルタ株式会社製、CM-3500d)を用いて、誘電体層が形成されたガラス基板の全拡散透過率を測定した。なお、ガラス基板のみの透過率をブランクとして測定し、この透過率を測定結果から差し引くことによって、誘電体層のみの全拡散透過率を測定している。その結果を表1に示す。

【0058】表1からわかるように、比較例サンプル2 および各実施例サンプルにおいては、全拡散透過率が83%以上となっている。これにより、本発明に係る各実施例サンプルは、従来の焼成パターンで焼成した誘電体層と同様の透過率を維持していることがわかる。これに対し、比較例サンプル1においては、透過率が78%と各実施例サンプルに比べて6%以上も低い値となっている。

【0059】これは、比較例サンプル1に用いたガラス ペーストに分解促進物質が含まれていないため、ガラス 粉末が溶融する段階においても樹脂などの有機成分が残 った状態となって誘電体層内において気泡となり、誘電 体層の透過率が低下したと考えられる。さらに、上記各 実施例サンプル1~18、比較例サンプル1,2の製造 条件と同じ条件で誘電体層を形成した PDP (42イン チVGAに合わせて、隔壁115 (図1) の高さを0. 15mm、隔壁115同士の間隔(セルピッチ)を0. 36mm、表示電極103の電極間距離を0.1mmに 設定したもの)を作成し、同じ駆動条件のもと、輝度を 測定して比較した。その結果、各実施例サンプル1~1 8と比較例サンプル2と同じ誘電体層を有するPDP は、比較例サンプル1の誘電体層を有するPDPに比べ て約5%輝度が高い値となっていた。これにより、本発 明のガラスペーストを用いることにより、PDPの輝度 を従来と同じ程度に確保できていることがわかる。ま た、表1に記載した分解促進物質の添加量の範囲内にお いては、前面パネルの着色も見られなかった。

【0060】なお、ここでは、樹脂にエチルセルロースを用いていたが、アクリル系樹脂においても同様の効果を得ることができる。また、分解促進物質としては、それ自体が有機成分の分解を促進するものでなくても、焼成による加熱などによって有機成分の分解を促進する物質に変化するような分解促進物質の化合物であれば使用することができる。

【0061】(第2の実施の形態)上記第1の実施の形態においては、前面パネルにおける誘電体層を形成する際に、ガラスペーストを塗布するようにしていたが、本第2の実施の形態においては、あらかじめガラスペーストを支持フィルムに塗布して乾燥させ、支持フィルム上に誘電体層前駆体を形成した転写フィルムを用いるようにしている。なお、本第2の実施の形態にかかるPDP

は、第1の実施の形態と誘電体層の形成方法が異なる以外は略同じ構成であるため、主に誘電体層の形成方法について説明する。

【0062】図5(a)~(e)は、前面パネルの各製造工程における前面パネルの側面図である。上記第1の実施の形態と同様、図5(a)に示す前面ガラス基板を用意し、図5(b)に示すように、その前面ガラス基板202に表示電極203を厚膜法や薄膜法を用いて列設する。

【0063】次に、表示電極203が列設された前面ガラス基板202上に、カバーフィルムを取り除いた転写フィルム204aを圧着させる。ここで、転写フィルム204aは、図5(c)に示すように、支持フィルム204bと、ガラスペーストを乾燥した誘電体層前駆体204cと、図示しないカバーフィルムからなり、支持フィルム204bとカバーフィルムとによって誘電体層前駆体204cをはさみこんだ構成を有する。このため、誘電体層前駆体204cは、ホコリが付着しにくくなっている。

【0064】支持フィルム204bは、耐熱性およびガラスペーストに含まれる溶剤に対して耐溶剤性を有するとともに可撓性を有する樹脂からなることが好ましい。 具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニルなどからなるフィルム(厚み20~100μm)を使用することができる。

【0065】この支持フィルム204bに対して、上記第1の実施の形態と同様の組成を有するガラスペーストをロールコーター、ドクターブレードなどのブレードコーター、カーテンコーター、ワイヤーコーター、ファウンテンコーターなどを用いて均一な厚みのガラスペーストを塗布したのち、たとえば40~150℃の温度を保持しながら、0.1~30分程度乾燥し、誘電体層前駆体204cにおける残存溶剤の量は、通常、10wt%以下であり、前面ガラス基板202に密着させるために必要な粘着性および形状保持性を確保するために、1~5wt%程度が好ましい。

【0066】そして、この誘電体層前駆体204cの上に、支持フィルム204bと同様の組成・厚みからなるカバーシートを圧着することによって転写フィルム204aが形成される。なお、支持フィルム204bおよびカバーシートは、可撓性を有するので、転写フィルム204aは、ロール状に巻回してコンパクトに保存することができる。

【0067】このように形成された転写フィルム204 aは、そのカバーシートが剥離されて前面ガラス基板2 02上に熱を加えながら圧着される。その後、支持フィルム204bを剥離することによって、表示電極203 が形成された前面ガラス基板202上には誘電体層前駆 体204cのみが被覆される。ここで、カバーシートおよび支持フィルム204bの剥離を行いやすくするため、これらの表面には離型処理されていることが好ましい。

【0068】このように、誘電体層前駆体204cが被覆された前面ガラス基板202は、第1の実施の形態における焼成パターンと同様の温度パターンによって焼成され、図5(d)のように、誘電体層204が形成される。図6(a)~図6(c)は、誘電体層前駆体204cの焼成時における様子を示す前面パネルの側面図である。

【0069】図6(a)に示すように、誘電体層前駆体 204 cには、第1の実施の形態におけるガラスペース トと同様、ガラス粉末2040と、樹脂と溶剤を含む混 合物からなるガラス粉末分散剤2041と、樹脂などの 有機成分を低分子量化して分解する分解促進物質204 2が含まれている。これを、図3 (b) に示すような昇 温パターンで焼成することにより、初期、すなわち樹脂 などの有機成分の天井温度から350℃程度までの間に おいて、分解促進物質2042がこれと接触する樹脂な どの有機成分を急激に低分子量化しながら完全に分解す る。この分解されたガスは、ガラス粉末2040の間隙 を抜けながら揮発され拡散される。そのため、従来のよ うに有機成分の分解ステップにおけるホールド時間を確 保する必要がなく、ガラス粉末2040が軟化する時点 においては有機成分がほぼ完全に消失してしまってい る。そして、さらに昇温を続け、ガラス粉末2040の 軟化点付近の温度にホールドすることにより、該粉末が 溶融され、粉末間の隙間が埋められるので、図6 (c) に示すような誘電体層204が形成される。この時点に おいては、誘電体層前駆体204cに含まれる有機成分 は消失しているので、誘電体層204の中に気泡を生じ ることもない。この前面パネルを徐冷することによって 前面ガラス基板202上に固化した誘電体層204が形 成される。

【0070】最後に、図5(e)に示すように、誘電体層204の上に保護層を被覆することによって前面パネルが形成される。このように、誘電体層204の形成に転写フィルムを用いた場合においても、上記第10実施

の形態と同様に誘電体層204中に気泡を発生することなく、焼成時間を短縮することができる。

#### [0071]

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明のガラスペースト及び転写フィルムをPDPにおける前面パネル側の誘電体層の形成に用いることにより、前面パネルの透過率を低下させる気泡を形成することなく、誘電体層の焼成時間を短縮することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 PDPの一部を展開した斜視図である。

【図2】前面パネルの各製造工程における前面パネルの 側面図である。

【図3】(a)従来における前面パネルの焼成温度パタ ーンを示すグラフである。

(b) 第1の実施の形態にかかる前面パネルの焼成温度 パターンを示すグラフである。

【図4】焼成時の各段階における前面パネルの側面図である

【図5】第2の実施の形態にかかる前面パネルの各製造工程における前面パネルの側面図である。

【図6】第2の実施の形態にかかる前面パネルの各製造工程における前面パネルの側面図である。

【図7】従来のPDPにおける前面パネルの断面図である。

## 【符号の説明】

101 前面パネル

102,202 前面ガラス基板

103,203 表示電極

104,204 誘電体層

104a, 204c 誘電体層前駆体

105 保護層

111 背面パネル

112 背面ガラス基板

113 アドレス電極

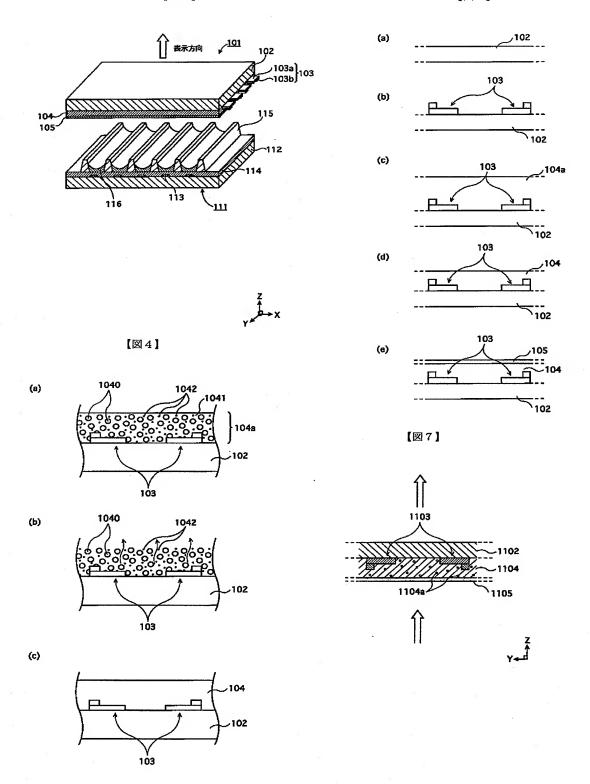
204a 転写フィルム

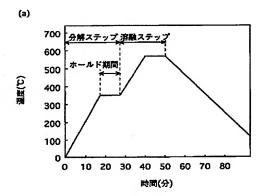
204b 支持フィルム

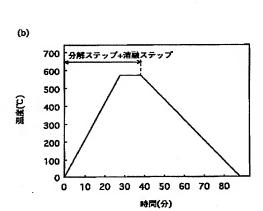
1040 ガラス粉末

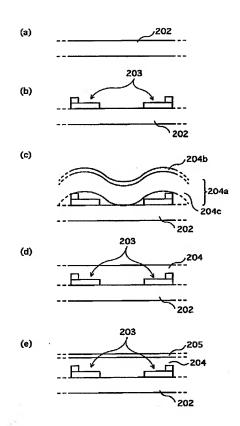
1041 分散剤

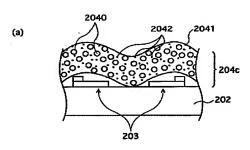
1042 分解促進物質

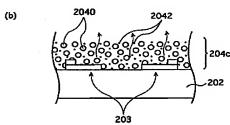












202

## フロントページの続き

(72)発明者 青木 正樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

(c)

産業株式会社内

(72)発明者 住田 圭介

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 芦田 英樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 日比野 純一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

Fターム(参考) 4G062 AA08 AA09 AA15 BB01 CC01

DA02 DC02 DE02 DF02 MM05

MM07 MM25 NN26 PP01 PP12

5C027 AA05 AA10

5C040 FA01 FA04 GB03 GB14 GD07

GD09 GD10 JA09 JA22 KA08

KA14 KB24 MA26 MA30